

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-252904

(43)Date of publication of application : 09.10.1989

(51)Int.Cl. G02B 5/30  
G02B 1/08

(21)Application number : 63-080354

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 31.03.1988

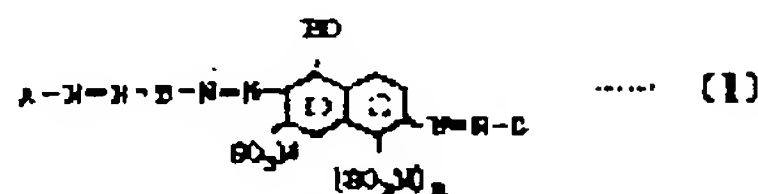
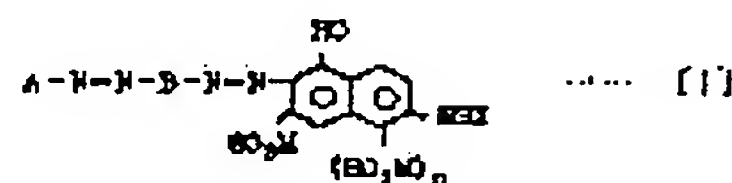
(72)Inventor : TAKIMOTO HIROSHI  
YONEYAMA TOMIO  
SANO HIDEO

## (54) POLARIZING FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the polarizing film with sufficient heat-resisting property and the excellent polarizing characteristic by adsorbing a specified dyestuff to a polymer film and orientating the obtd. film.

CONSTITUTION: A disazo dyestuff shown by formula I and/or a trisazo dyestuff shown by formula II are incorporated in the polarizing film in which the dyestuff is adsorbed to the polymer film, and the obtd. film is oriented. In the formula, A is phenyl group which may be substd. or naphthyl group having SO<sub>3</sub>M group, B is 1,4-phenylene group which may be substd. or 1,4-naphthylene group having SO<sub>3</sub>M group, C is phenyl or naphthyl group having at least one of amino or hydroxyl group which may be substd., and which may have SO<sub>3</sub>M or COOM group, or is 3-cyano-4-methyl-6-hydroxypyridone-2, X is hydrogen atom, acyl or diaminotriazinyl group, M is hydrogen atom or a cation such as alkali metal, ammonium or amines, (n) is an integer of 0 or 1. Thus, the polarizing film with the heat-resisting property and the excellent polarizing property can be obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-252904

⑬ Int. Cl.

G 02 B 5/30  
1/08

識別記号

庁内整理番号

7348-2H  
8106-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)10月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 偏光膜

⑯ 特 願 昭63-80354

⑰ 出 願 昭63(1988)3月31日

⑱ 発 明 者 滝 本 浩 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 米 山 富 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 佐 野 秀 雄 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

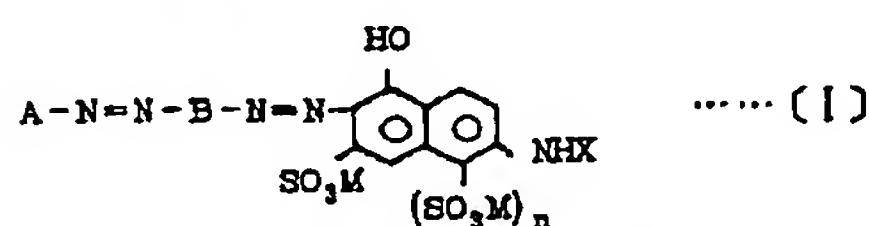
㉒ 代 理 人 弁理士 小川 恒郎

明 細 書

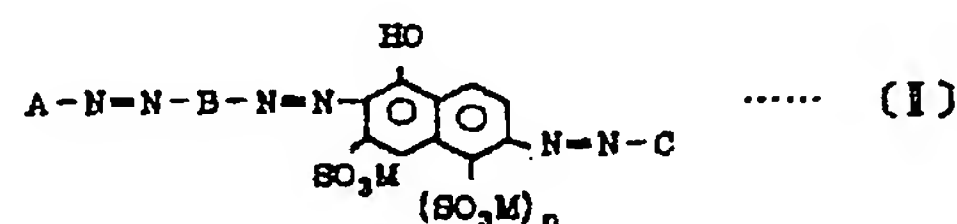
1 発明の名称 偏光膜

2 特許請求の範囲

(1) 高分子フィルムに染料を吸着、配向させて  
なる偏光膜において、下記一般式〔I〕



(式中、Aは置換基を有していてもよいフェニル基又はSO<sub>3</sub>M基を有するナフチル基を表わし、Bは置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基又はSO<sub>3</sub>M基を有する1,4-ナフチレン基を表わし、Xは水素原子、アシル基又はジアミノトリアジニル基を表わし、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又はアミン類のカチオンを表わし、nは0又は1の数を表わす。)で示されるジスアゾ染料及び/又は下記一般式〔II〕



(式中、Aは置換基を有していてもよいフェニル基又はSO<sub>3</sub>M基を有するナフチル基を表わし、Bは置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基又はSO<sub>3</sub>M基を有する1,4-ナフチレン基を表わし、Cは少なくとも1個の置換されていてもよいアミノ基若しくは水酸基を有しかつSO<sub>3</sub>M基若しくはCOOM基を有していてもよいフェニル基若しくはナフチル基、又は3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシピリドン(2)を表わし、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又はアミン類のカチオンを表わし、nは0又は1の数を表わす。)で示されるトリスアゾ染料を含有することを特徴とする偏光膜。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、偏光膜に係り、更に詳しくは、高分子フィルムに水溶性染料を吸着、配向させてなり、中性色で高い偏光度を有する偏光膜に関するものである。

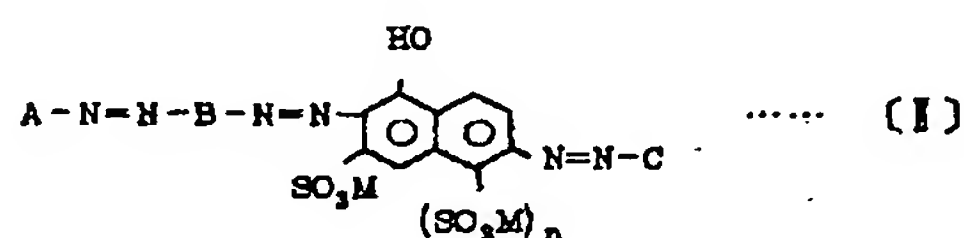
〔従来の技術〕

偏光膜に含有せしめる偏光素子としては、従来ヨウ素が使用され、最近是有機系の染料の使用も検討されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来使用されているヨウ素は、昇華性が大きいために偏光素子として偏光膜に含有せしめた時、その耐熱性が十分でなく、又有機系の染料についても従来のものは、その偏光特性がヨウ素に比べるとかなり劣る程度の偏光素子しか得られない、という問題点があった。

本発明は、上記の従来の問題点を解決し、十分な耐熱性を有するとともに、従来のヨウ素の優れた偏光特性にも匹敵する偏光能を兼ね備えた有機系染料の偏光素子を開発し、これを含むせしめた新規な偏光膜の提供を目的とする。



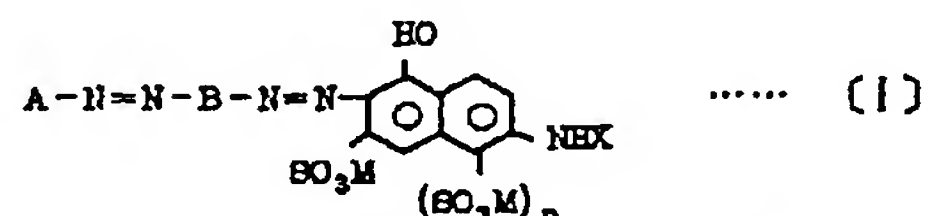
(式中、Aは置換基を有していてもよいフェニル基又は $\text{SO}_3\text{M}$ 基を有するナフチル基を表わし、Bは置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基又は $\text{SO}_3\text{M}$ 基を有する1,4-ナフチレン基を表わし、Cは少なくとも1個の置換されていてもよいアミノ基若しくは水酸基を有しかつ $\text{SO}_3\text{M}$ 基若しくは $\text{COOM}$ 基を有していてもよいフェニル基若しくはナフチル基、又は3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシピリドン(2)を表わし、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又はアミン類のカチオンを表わし、nは0又は1の数を表わす。)で示されるトリスアゾ染料を含有することを特徴とする偏光膜を要旨とするものである。

本発明の偏光膜に含有せしめる前示一般式〔I〕及び前示一般式〔II〕で示される染料の具体

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、高分子フィルムに染料を吸着、配向させてなる偏光膜において、下記一般式

〔I〕



(式中、Aは置換基を有していてもよいフェニル基又は $\text{SO}_3\text{M}$ 基を有するナフチル基を表わし、Bは置換基を有していてもよい1,4-フェニレン基又は $\text{SO}_3\text{M}$ 基を有する1,4-ナフチレン基を表わし、Xは水素原子、アシル基又はジアミノトリアジニル基を表わし、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又はアミン類のカチオンを表わし、nは0又は1の数を表わす。)で示されるジスアゾ染料及び/又は下記一般式〔II〕

例としては、下記第1表のⅥ1～Ⅵ8の前示一般式〔I〕で示されるジスアゾ染料及び第2表のⅥ1～Ⅵ8の前示一般式〔II〕で示されるトリスアゾ染料の合計16例のアゾ系染料などが挙げられる。

## 第 1 表

№	前示一般式〔I〕のジスアゾ染料例の構造式	極大吸収波長 (水)
1		558nm
2		533nm
3		541nm
4	<p><math>M: \text{HN}^{\oplus}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3</math></p>	535nm
5	<p><math>M: (\text{H}_3\text{C})_3\text{N}^{\oplus}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}</math></p>	560nm

## 第 1 表のつづき

6		552nm
7		531nm
8		543nm

第 2 表

№	一般式(I)のトリスアゾ染料例の構造式	極大吸収波長 (水)
1		562nm
2		558nm
3		567nm
4		553nm
5		564nm

第 2 表のつづき

6		562nm
7		568nm
8		559nm



本発明で用いられる上述のようなジスアゾ染料とトリスアゾ染料(以下、本発明の染料と略記する。)は、例えば細田豊著「新染料化学」(株式会社技報堂昭和48年12月21日発行)第397頁27行~第398頁19行等に記載の方法に準じて、通常のジアゾ化、カップリングの繰り返しにより製造することができる。

これらの染料は単独で用いることもできるが混合して用いるほうが、偏光度が高くなるので好ましい。なお、本発明の偏光膜は、上述の本発明の染料を用いることにより450~600nmの波長範囲で十分偏光可能なものであるが、より広い波長域において完全なものとするために、下記の色素を補助的に併用するのも好ましい。

- (注)
- ① C. I. Direct Yellow 86 (染料便覧323頁)
  - ② C. I. Direct Yellow 142
  - ③ C. I. Acid Yellow 25 (染料便覧396頁)
  - ④ C. I. Acid Orange 28 (同上 411頁)
  - ⑤ C. I. Acid Orange 43 (同上 412頁)
  - ⑥ C. I. Acid Orange 19 (同上 410頁)

染色する方法又は高分子重合体の溶液に本発明の染料を添加し原液染色後成膜する方法等を挙げることができる。

上記の染色及び製膜並びに延伸は、一般的に下記の方法によって行うことができる。

本発明の染料及び必要に応じて塩化ナトリウム、ボウ硝等の無機塩、界面活性剤等の染色助剤を加えた染浴中に、20°~80℃、好ましくは30°~50℃で1~60分間、好ましくは3~20分間高分子フィルムを浸漬して染色し、次いで必要に応じてホウ酸処理し、乾燥する。あるいは、高分子重合体を水及び/又はアルコール、グリセリン、ジメチルホルムアミド等の親水性有機溶媒に溶解し、本発明の染料を添加して原液染色を行い、この染色原液を流延法、溶液塗布法、押出法等により製膜して染色フィルムを製造する。

溶媒に溶解させる高分子重合体の濃度としては、高分子重合体の種類によっても異なるが、5~30重量%、好ましくは10~20重量%

- ⑦ C. I. Acid Green 25 (染料便覧490頁)

(注) 有機合成化学協会編「新版染料便覧」丸善株式会社発行

なお、上記①~⑦の色素はすべて水溶性で、①~⑥はアゾ系、⑦はアントラキノ系化合物。

本発明の偏光膜に用いる高分子フィルムとしては、親水性高分子フィルムが好ましく、その素材の具体例としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、あるいはそれらをエチレン、プロピレン、アクリル酸、マレイン酸アクリルアミド等で変性したもの、セルロース樹脂等が挙げられる。これらの高分子重合体は、水あるいは親水性有機溶剤への溶解性が良好であり、本発明の染料との相容性も良好である上、製膜性に優れかつ製膜後延伸配向させたときに本発明の染料が配向し易い点で特に有用である。

上記の高分子重合体及び本発明の染料を用いて本発明の偏光フィルムを製造する方法としては、高分子重合体を成膜してフィルムとした後

である。また、溶媒に溶解する本発明の染料の濃度としては、高分子重合体の種類、染料の種類、製膜したときのフィルム厚みあるいは偏光膜としたときの要求性能等によって変わるが、高分子重合体に対して0.1~5重量%、好ましくは0.8~2.5重量%程度である。

上記のようにして染色及び製膜して得られた未延伸フィルムは、適当な方法によって一軸方向に延伸する。延伸処理することによって染料分子が配向し、偏光性能が発現する。一軸に延伸する方法としては、湿式法にて引張り延伸を行う方法、乾式法にて引張り延伸を行う方法、乾式法にてロール間圧縮延伸を行う方法等があり、いずれの方法を用いてもよい。延伸倍率は2~9倍にて行われるが、ポリビニルアルコール及びその誘導体を用いた場合は、2.5~6倍の範囲が好ましい。

延伸・配向処理したあとで、該延伸フィルムの耐水性向上と偏光性向上の目的でホウ酸処理を実施する。ホウ酸処理により、偏光膜の光線

透過率と偏光度が向上する。ホウ酸処理の条件としては、用いる親水性高分子重合体の種類、染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸濃度としては1～15重量％、好ましくは5～10重量％、また処理温度としては30～80℃、好ましくは50～80℃の範囲にあることが望ましい。ホウ酸濃度が1重量％以下、温度が30℃以下の場合には処理効果が小さく、また、ホウ酸濃度が15重量％以上、温度80℃以上の場合には偏光膜がもろくなり好ましくない。

このようにして製造した偏光フィルムは、種種の加工を施して使用することができる。例えば、フィルム又はシートにしてそのまま使用する他、使用目的によっては、トリアセテート、アクリル又はウレタン系等のポリマーによりラミネーションして保護層を形成し、あるいは、偏光フィルムの表面に蒸着、スパッタリングまたは塗布法により、インジウムスズ系酸化物等の透明導電性膜を形成して実用に供する。

#### 〔実施例〕

第2表67のトリスアゾ染料 0.2部及び芒硝2.5部を水1000部に溶解し、40℃±1℃の染浴となし、片面をセルローストリアセテートで接着保持した4倍延伸ポリビニルアルコールフィルム（以下、PVAフィルムと略記する。）をこの染浴に5分間浸漬染色し、水洗後60℃で温風乾燥機で乾燥して灰色に染色されたPVAフィルムを得た。この染色フィルムを日立307型カラーアナライザーの試料側に、無色の一軸延伸PVA（セルローストリアセテート接着支持）フィルムを補償側におき、二枚の平行位フィルム及び二枚の直交位フィルムの透過率を測定した。

その結果、得られた染色フィルムは、450～600nmにおいてほぼフラットな吸収を示し、又その550nmにおけるF<sub>dye</sub>は0.92で偏光能の高いものであった。

#### 実施例2

PVAフィルムを、40℃の温水中で約3.5倍に延伸し、延伸状態を保持した状態で、

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

また、以下の実施例において本発明のポリアゾ系化合物の色素配向係数(F<sub>dye</sub>)は次の方法により算出した。

$$F_{dye} = (D-1)/(D+2) \quad \dots\dots (1)$$

ここで、Dは二色性色素含有フィルムの吸収2色比であり下記式(2)による。

$$D = \text{Log}(I_0/I_{\parallel}) / \text{Log}(I_0/I_{\perp}) \quad \dots\dots (2)$$

但し、同一延伸条件、同一処理条件の無染色フィルムの透過率をI<sub>0</sub>とし、入射光線の偏光面と延伸軸が垂直、平行の場合の透過率の値をそれぞれI<sub>⊥</sub>、I<sub>∥</sub>とする。F<sub>dye</sub>値は二色性色素の配向度を表わし、F<sub>dye</sub>値が大なることは偏光フィルムの偏光性能が大なることを示す。

なお、実施例中、「部」は「重量部」である。

#### 実施例1

第1表62のジスアゾ染料 0.5部、  
第1表65のジスアゾ染料 0.3部、

第1表61のジスアゾ染料 0.3部、  
第2表64のトリスアゾ染料 0.2部、  
第2表65のトリスアゾ染料 0.2部、  
C. I. Direct Yellow 86 0.2部及び  
C. I. Acid Green 25 0.4部

を含む染浴800部に浸漬染色し、水洗・ホウ酸水処理・水洗を行った。膜表面の水滴をろ紙で十分除去した後60℃の温風乾燥器で乾燥することにより青味灰色の染色フィルムを得た。この染色フィルムにつき、実施例1と同様にし、光の吸収曲線及び透過率の測定を行った。

その結果、得られた染色フィルムは、390～700nmでほぼフラットな吸収を示し、又その390～700nmにおける平均F<sub>dye</sub>は0.88であった。

#### 実施例3

平均重合度1700、ケン化度99.5％のポリビニルアルコールを水に溶解し、この溶液にポリビニルアルコールに対して0.7重量部の第1表66のジスアゾ染料を添加して完全かつ均



一に溶解させた。この混合液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に流延して製膜し、乾燥させて厚さ55μのフィルムを得た。このフィルムを150℃の熱風乾燥器内に投入し、10分間熱処理した。このフィルムを90℃の一對のロール間で縦一軸に4倍の圧縮延伸を行ったのち、ホウ酸7.5重量%からなる65℃の水溶液に5分間浸漬後、20℃の水で1分間洗浄を行い、乾燥させて偏光膜を得た。

得られた偏光膜は、その最大吸収を示す558nmでのF<sub>dye</sub>は0.90と偏光能の高いものであった。

(発明の効果)

以上の結果から明らかなように、本発明の偏光膜は、昇華し難い水溶性有機染料の偏光素子によって、従来の昇華し易いヨウ素の偏光素子に比べ格段に耐熱性に優れているばかりでなく、特定の水溶性有機染料を用いることにより、その色素配向係数(F<sub>dye</sub>)はほとんどが0.88以上でいずれも従来のヨウ素を用いた偏光膜に匹

敵する偏光能を示す、という工業的価値ある顕著な効果を奏するものである。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 小 川 恒 郎